

AN 2000:733224 CAPLUS
DN 133:310626
TI Photocurable adhesive sheets
IN Miura, Makoto; Kozasa, Mitsuru
PA Sekisui Chemical Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
CODEN: JKXXAF

DT Patent
LA Japanese
IC ICM C09J121-00
ICS C09J007-00; C09J153-02; C09J201-00
CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
Section cross-reference(s): 39

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000290619	A2	20001017	JP 1999-102805	19990409
PRAI	JP 1999-102805		19990409		

AB Title adhesive sheet is prep'd. by coating on a substrate (e.g., PET) a compn. comprising rubber (e.g., NBR-N250S) 100, cationically polymerizable

resin (e.g., alicyclic epoxy resin Cyclomer 2021P) 10-200 parts, and photo cationic polymn. initiator (e.g., Optomer SP 170).

ST nitrile rubber photocurable epoxy adhesive sheet

IT Nitrile rubber, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(N 250S; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Petroleum resins

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(Quintone 190P; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Styrene-butadiene rubber, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(block, triblock, Tufprene A; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Styrene-butadiene rubber, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(block, triblock, epoxidized, Epofriend A 1010; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Nitrile rubber, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(carboxy-contg., DHS 76; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Polymerization catalysts

(cationic, photochem.; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Resin acids

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)
(hydrogenated, esters with glycerol, Pine Crystal KE 100; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Adhesives

(photocurable; prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Adhesive films

(prep'n. of photocurable adhesive sheets)

IT Epoxy resins, uses

RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

Optomer
SP 170

(prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT Polyesters, miscellaneous
RL: MSC (Miscellaneous)
(substrates; prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 9003-18-3
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(nitrile rubber, N 250S; prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 9003-18-3
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(nitrile rubber, carboxy-contg., DHS 76; prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 125054-47-9, Adeka Optomer SP 150
RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)
(photo **cationic** polymn. **initiator**; prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 25068-38-6, Epikote 828 25085-98-7, Cyclomer 2021P
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 106107-54-4
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(styrene-butadiene rubber, block, triblock, Tufprene A; prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 106107-54-4
RL: POF (Polymer in formulation); PRP (Properties); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(styrene-butadiene rubber, block, triblock, **epoxidized**, Epofriend A 1010; prepn. of photocurable adhesive sheets)

IT 25038-59-9, PET polymer, miscellaneous
RL: MSC (Miscellaneous)
(substrates; prepn. of photocurable adhesive sheets)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-290619

(P2000-290619A)

(43)公開日 平成12年10月17日 (2000.10.17)

(51)Int.Cl.

C 0 9 J 121/00

7/00

153/02

201/00

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 0 9 J 121/00

4 J 0 0 4

7/00

4 J 0 4 0

153/02

201/00

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平11-102805

(22)出願日

平成11年4月9日 (1999.4.9)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 三浦 誠

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

(72)発明者 小笠 滉

埼玉県蓮田市黒浜3535 積水化学工業株式
会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シート

(57)【要約】

【課題】 硬化前は粘着性を示し、光照射によるカチオン重合反応で硬化することで接着剤並みの接着力を發揮する硬化型粘接着剤組成物を提供する。

【解決手段】 ゴム系ポリマー100重量部とカチオン重合性官能基を有する樹脂成分10~200重量部とカチオン重合開始剤を配合して得られる組成物とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム系ポリマー100重量部に対し、これを除くカチオン重合性官能基を有する樹脂成分10～200重量部及び有効量の光カチオン重合開始剤を配合してなる硬化型粘接着剤組成物。

【請求項2】 ゴム系ポリマーがブロックポリマーである請求項1に記載の硬化型粘接着剤組成物。

【請求項3】 ゴム系ポリマーが分子内にカチオン重合性官能基と反応する官能基を有するものである請求項1又は2に記載の硬化型粘接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1～3いずれかに記載の組成物をシート状に成形してなる硬化型粘接着シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、硬化前は粘着性を示しながら、光照射によるカチオン重合反応により硬化して接着剤並みの接着力を発揮する硬化型粘接着剤組成物及び硬化型粘接着シートに関する。

【0002】

【従来の技術】 常温で手軽に貼合できる粘着テープの利点と、大きな接着強度が得られる接着剤の長所とを両立させる試みが行われてきており、このような材料は粘接着剤と呼ばれている。粘接着剤は、必要に応じて支持体を用いてシート状に成形され、粘接着シートとして用いられることがある。一般に、粘接着剤中には粘着性成分と熱、湿度、光等のトリガーによって反応する架橋成分が含有され、被着体の接合に供される際に前者が常温貼合や位置調整を可能とする一方、貼合後に後者がトリガーを与えられて架橋を開始し、接着剤のように大きな接着強度を示すものとなる。そして、粘接着シートとして使用される場合は予め所定の形状に切断加工されたものが貼合に供されるのが一般的であり、切断の際に切断刃を汚染したり、糸引きによる合着や変形を生じたりすることのない切断加工性が要求される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、電子や精密の分野においては接着面積が微小化してきており、これらの分野に用いられる粘接着シートの切断加工もますます微細化を要求されている。このため、従来の粘接着シートでは切断加工性が不足しがちであることに加えて、接着力も不足する傾向が顕著になってきた。本発明の目的は、染み出しが少なく微細な形状に加工できる切断加工性と高い接着力を有する硬化型粘接着シートを提供すること並びにそのための硬化型粘接着剤組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ゴム系ポリマー100重量部に対し、これを除くカチオン重合性官能基を有する樹脂成分10～200重量部及び有効量の光カチオン重合開始剤を配合してなる硬化型粘接着剤組成物並びにこの組成物をシート状に成形してなる硬化型粘接着シートにより上記課題が達成されることを見出し、完成されたものである。以下に本発明を詳述する。

【0005】 本発明のゴム系ポリマーとしては、クロロブレンゴム、アクリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、ランダム型スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム、ウレタンゴム、エチレン-アロビレンゴム、エチレン-アロビレン-ジエンゴム、スチレーシ-イソブレン-スチレンブロックゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴム、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロックゴム、スチレン-ブタジエンブロックゴム等の合成ゴムや天然ゴム及びこれらを更に水素添加、グラフト化変性処理したものが例示でき、単独又は複数の組み合わせとして用いられる。ゴム系ポリマーは粘着性成分として機能するとともに、組成物に凝集力を付与し被着体に対する親和性を有するので、シート化して使用する際に適度のタックと仮止め性が得られる。

【0006】 ゴム系ポリマーのうち、スチレン-イソブレン-スチレンブロックゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロックゴム、スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロックゴム、スチレン-ブタジエンブロックゴム及びこれらの水素添加物を用いることで高い接着力が得られる。この理由は明確ではないが、カチオン重合性官能基を有する樹脂成分がブロックゴムの特定のブロックと相溶することで硬化後に安定した海島構造をとり、剥離応力が加わったときに島相が変形して剥離応力を吸収するためではないかと推定される。このような硬化構造とするには、カチオン重合性官能基を有する樹脂成分とブロックゴムの各ブロックとの相溶性、即ち、SP値を考慮して組み合わせを決定すればよく、樹脂成分のSP値を各ブロックのSP値の一方に近づけ、他方から遠ざけることで、一方のブロックには相溶し他方には相溶しにくい構造とすることができる。

【0007】 更に、ゴム系ポリマーがカチオン重合性官能基と反応する官能基を有する場合には、カチオン重合性官能基を有する樹脂成分との間で架橋させることにより最終的に硬化物のマトリックスを形成するため、耐熱性並びに接着力を一段と向上させることができる。この際の架橋反応には付加反応、縮合反応等ばかりでなく重合反応を利用してよく、光によるカチオン重合反応は特に効果的である。官能基としてはカルボキシル基、メルカブト基、水酸基、アジリジニル基、エポキシ基、イソシアネート基、アミノ基、磷酸基、その他の有機酸基等が挙げられる。これらの官能基をゴム系ポリマーに導入するには共重合、カップリング等の方法やアラズマ放電、コロナ放電等の酸化処理を利用することができる。官能基濃度が低いと耐熱性や接着力を向上する効果が小さく、充分な効果を期待したい場合は1m o 1の官能基を含有する官能基当量として10000 (gゴム系ポリ

マー/mo1)以下とすることが望ましい。

【0008】本発明においてカチオン重合性官能基を有する樹脂成分とは、分子内にエポキシ基、水酸基、メルカプト基、ビニルエーテル基、エピスルフィド基、エチレンイミン基等を有するモノマー、オリゴマー、ポリマーを指すものとし、特に分子量に制限はない。これら官能基のうちでもエポキシ基は反応性に富み、エポキシ樹脂は種類も多く安価に入手できるので好適に用いられる。

【0009】エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルエーテル型、グリシジル化アミン型等のエポキシ樹脂或いは脂環式エポキシ樹脂を例示することができ、また、エポキシ基含有オリゴマーとしてビスフェノールA型エポキシオリゴマーを例示できる。更に、エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、このようなものとしてグリシジル化ポリエスチル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化アクリルを挙げることができる。

【0010】上記カチオン重合性官能基を含有する樹脂成分は、必要に応じて異種の樹脂で変性されていてもよく、例えばラジカル重合性不飽和結合のような反応性官能基が導入されたものであってもよい。特に、エポキシ樹脂は可撓性に劣るため、ウレタン変性、ポリサルファイド変性、ゴム変性等の変性エポキシ樹脂も好適に用いることができる。

【0011】カチオン重合性官能基を含有する樹脂成分は、ゴム系ポリマー100重量部に対して10~200重量部配合される。10重量部未満では硬化密度が低下して凝集力も不足し、耐熱性が低下する。一方、200重量部を超過すると粘着性を満足できなくなる。また、全組成物中のカチオン重合性官能基当量は、大き過ぎると、即ち、官能基量が少な過ぎると硬化速度が遅くなったり、硬化物の凝集力が不足する結果、接着力や耐熱性が低下するので、5000(g/mo1)以下とすることが好ましい。

【0012】光カチオン重合開始剤は、光をトリガーとして容易に励起されて重合開始物質を発生するものである。これにはイオン性光酸発生タイプ又は非イオン性光酸発生タイプがあり、いずれも使用可能である。イオン性光酸発生タイプとしては、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ホスホニウム塩等のオニウム塩や、鉄-アレン錯体、チタノセン錯体、アリールシラノール-アルミニウム錯体等の有機金属錯体などを挙げることができる。より具体的には、例えば、旭電化社製商品名「オプトマー-SP-150」、「オプトマー-SP-170」、ゼネラルエレクトロニクス社製商品名「UVE-1014」、サートマー社製商品名「CD-1012」などの市販のものを用い

10

ことができる。一方、非イオン性光酸発生タイプとしては、ニトロベンジルエステル、リン酸エステル、スルホン酸誘導体、フェノールスルホン酸エステル、ジアゾナフトキノン、N-ヒドロキシミドスルホナート等を例示できる。

【0013】これらの光カチオン重合開始剤は単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。また、有効活性波長の異なる複数の光カチオン重合開始剤を用いて多段階硬化させてもよい。更に、他の光重合開始剤、例えば光ラジカル重合開始剤又は光アニオン重合開始剤を併用してもよく、この場合、必ずしも光ラジカル重合開始剤や光アニオン重合開始剤を活性化する光の波長は、光カチオン重合開始剤を活性化する波長と同等である必要はない。

【0014】光カチオン重合開始剤はカチオン重合が進行するための有効量が配合されればよいが、具体的には光によりカチオン重合反応する官能基1mo1に対し、0.001~10mo1%、より好ましくは0.01~5mo1%の範囲とされるのがよい。0.001mo1%よりも少ない場合には、十分に光カチオン重合が進行しなかったり、硬化速度が遅くなつて未硬化物が増加し、耐熱性や耐クリープ性が低下することがあり、10mo1%よりも多いと、光照射による硬化が速く進みすぎ、被着体に貼付するまでの作業時間が制約されることがある。

【0015】光カチオン重合開始剤を活性化する光としては、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等を例示できるが、経済性及び安全性の観点から紫外線以上の波長の光が好ましい。特に、波長200~400nmの紫外線は取扱いが容易であり、エネルギー量も高いため好ましく採用される。紫外線を発生する光源としては水銀灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等が例示できる。

【0016】本発明においては、粘着付与剤を用いてもよい。粘着付与剤としては、脂肪族石油系樹脂、芳香族石油系樹脂、脂環族石油系樹脂、ロジン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、クマロン・インデン系樹脂、テルペン系樹脂、及びこれらのエステル、水素添加物、酸変性物等が挙げられる。これらの粘着付与剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合物として用いてもよい。粘着付与剤は剥離強度の向上に寄与するものであるが、過度の配合は粘接着剤を硬質化させ、初期粘着性を低下させたり屈曲性を低下させたりするので、ゴム系ポリマー100重量部に対して200重量部以内とすることが望ましい。

【0017】本発明においては、更に、無機系微粒子や有機系微粒子を配合してもよい。粘接着シートを被着体から剥離する際に微粒子の界面に空隙が発生し、この空隙が破壊応力を緩和する結果、接着力を向上できる場合があるからである。無機系微粒子としては、ガラス、シ

40

50

リカ、マイカ、アルミナ、マグネシア、ゼオライト、モンモリロナイト、金属の炭酸塩や塩化物等が挙げられ、有機系微粒子としては、アクリル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ゴム等が挙げられる。なお、これらの微粒子の形状は球状、纖維状等の定形でもよく、不定形のものであってもよい。また、中空であってもよく、中実のものであってもよい。微粒子の過度の配合は初期粘着性の低下や接着力の低下を招くことになるため、粘接着剤組成物全体の50体積%程度以下とすることが望ましい。

【0018】本発明の硬化型粘接着剤組成物は、高温で溶融混練したり適宜の溶剤で希釈混合したものを、被着体に直接塗布して粘接着剤として使用してもよいが、シート状に成形した粘接着シートとして用いることもできる。この場合、非剥離性支持体の片面にのみ粘接着剤層を有する片面粘接着シート、非剥離性支持体の両面に粘接着剤層を有する両面粘接着シート、非剥離性支持体を有しない両面粘接着シートのいずれかの形態を探ることができるが、保管上は粘接着剤の露出面を塵埃や光から遮蔽するために不透光性で剥離性の保護シートを積層しておくことが望ましい。

【0019】本発明の硬化型粘接着剤組成物、硬化型粘接着シートは、光照射により組成中の光カチオン重合開始剤が励起されて開始物質を発生してカチオン重合性官能基がカチオン重合反応を開始し、架橋硬化する。この反応は暗反応でも徐々に進行するため、光不透過性の被着体同士の接合にも適用できる。即ち、一方の被着体に適用後に光照射を行い、粘着性を利用して他方の被着体を積層するか、或いは、被着体に適用する前に光照射を行い、粘着性を利用して被着体同士を積層し、積層後に重合硬化せしめて接着強度を増強することができる。勿論、被着体の少なくとも一方が光透過性である場合は、積層後に光透過性の被着体側から光照射して硬化せしめることができる。

【0020】また、カチオン重合反応は加熱によって促進することもできるが、非加熱で十分に進行するので、本来、高温加熱を嫌う電子、精密部品等の機能性材料や非耐熱性プラスチック材料にも効果的に適用でき、これらを容易、かつ、強固に接着固定することが可能となる。

【0021】

【実施例】次に実施例を挙げて説明するが、本発明は以下の実施例に限定解釈されるものではない。

【実施例1】アクリロニトリルーブタジエンゴム（ジェイエスアール社製、商品名「NBR-N250S」）100重量部と脂環式エポキシ樹脂（ダイセル化学社製、商品名「サイクロマー2021P」）80重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーP170」）3重量部の酢酸エチル溶液を調製した後、これを38μm厚みのコロナ放電処理ポリエチレンテレ

フタレート（以下、単にコロナ処理PETと略す）フィルム上に塗布、乾燥して50μm厚さの粘接着剤層を有する支持体つき粘接着シートを得た。

【0022】【実施例2】ステレンーブタジエンースチレンブロックゴム（旭電化社製、商品名「タフブレンA」）100重量部とエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート#828」）120重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP150」）3重量部の組成としたこと以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0023】【実施例3】カルボキシル化アクリロニトリルーブタジエンゴム（ジェイエスアール社製、商品名「DHS76」）100重量部とエポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名「エピコート#828」）60重量部と石油樹脂系粘着付与剤（日本ゼオン社製、商品名「クイントン190P」）60重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP170」）3重量部の組成としたこと以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0024】【実施例4】エポキシ化ステレンーブタジエンースチレンブロックゴム（ダイセル化学社製、商品名「エボフレンドA1010」）100重量部とエポキシ樹脂（旭電化社製、商品名「オプトマーKRM2110」）60重量部とロジンエステル系粘着付与剤（荒川化学社製、商品名「バインクリスタルKE100」）50重量部と光カチオン重合開始剤（旭電化社製、商品名「オプトマーSP150」）3重量部の組成としたこと以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0025】【比較例1】天然ゴム系粘着テープ（積水化学社製、商品名「オリエンテープ830」）を比較用に供した。

【0026】【比較例2】変成シリコーン系湿気硬化型1液接着剤（セメダイン社製、商品名「スーパーX」）を前記同様のコロナ処理PETフィルム上に厚み50μmに塗布して接着剤シートを得た。

【0027】【比較例3】実施例1のアクリロニトリルーブタジエンゴムをポリエステル系ポリマー（東洋紡績社、商品名「バイロン300」）に変更した以外は実施例1と同様にして粘接着シートを得た。

【0028】【接着試験片の作製】実施例1～4及び比較例1～3の粘接着シート、粘着テープ、接着剤シート（以下、単に粘接着シート等と略す）を、100mm×50mm×2mm厚のアルミニウム板に室温でラミネーターにより圧力3kg/cm、速度1m/分で貼りつけた後、60℃のオーブンで1日硬化させた。なお、実施例1～4及び比較例3についてはラミネート前に、高圧水銀灯により中心波長360nmの紫外線を1J/cm²照射し、照射10秒後にラミネートを実施した。

【0029】実施例、比較例で得た粘接着シート等及び上記の接着試験片について、以下の性能評価試験を行っ

た。

〔評価項目〕

①接着力

10mm幅に切削した接着試験片について、PETフィルムを180度方向に剥離速度50mm/分で引き剥がし、引き剥がし強度を測定した。

②耐熱性

10mm幅に切削した接着試験片について、PETフィルムを180度方向に引き剥がし、その端部下向きに100gの定荷重を付加した状態で110°C雰囲気に静置10分【表1】し、30分後の剥離長さを測定し、耐熱性の指標とし*

*た。

③切削加工性

各粘接着シート等の粘接着剤面に剥離紙（カイト化学社製、商品名「SL110C」）をラミネートして5mm幅に裁断したものを試験片とし、ガラス板でサンドイッチした上で2kg/cm²で加圧し、2時間後の切削面の粘接着剤の染み出し長さをマイクロスコープにより観察した。以上の評価結果を表1に示す。

【0030】

	接着力(N/cm)	耐熱性(mm)	切削加工性(mm)
実施例1	5.5	50	0
実施例2	10.0	30	0
実施例3	12.0	25	0
実施例4	15.5	0	0
比較例1	2.5	>100	0
比較例2	6.5	45	>1
比較例3	1.5	>100	0

【0031】

【発明の効果】ゴム系ポリマーは高い弾性率と低いガラス転移温度を有するため高い粘着性と凝集力を発揮するとともに、変形圧力に対する抵抗力が大きいので、優れた切削加工性に寄与する。特に、ブロックタイプのゴム系ポリマーを使用すると、特定のブロックがドメインを*

※形成して一層凝集力が向上し、接着力、耐熱性、切削加工性が大幅に向上する。更に、ゴム系ポリマーがカチオン重合性官能基と反応する官能基を有する場合、系全体が架橋を形成するために凝集力がより一層向上し、上記効果が一段と増幅される。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J004 AA02 AA05 AA13 AB07 CB03
EA01 EA05
4J040 CA011 CA012 CA051 CA052
CA071 CA072 CA081 CA082
CA101 CA102 CA151 CA152
DA121 DA122 DB051 DB052
DF041 DF042 DF081 DF082
DL031 DL032 DL141 DL142
DL171 DL172 DM011 DM012
EC021 EC022 EC061 EC062
EC071 EC072 EC121 EC122
EC171 EC172 EC211 EC212
EC251 EC252 ED001 ED002
ED161 ED162 EF001 EF002
GA02 GA05 GA07 GA08 GA11
GA17 GA20 GA23 GA24 GA27
HB06 HC14 HC17 HD13 HD18
HD24 HD43 JA09 JB08 JB09
KA13 LA06 LA08 LA11 MA10
NA19 PA32